

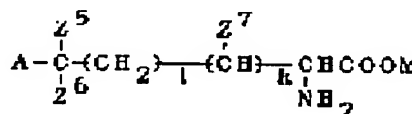
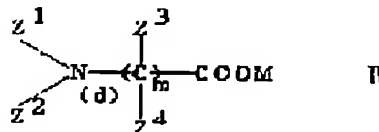
(11)Publication number : 05-230687  
(43)Date of publication of application : 07.09.1993

C25D 3/38  
C25D 3/38

(71)Applicant : ISHIHARA CHEM CO LTD

(72)Inventor : HAGA MASAKI  
UCHIDA MAMORU  
OKADA TAKASHI  
UCHIDA HIROKO  
NAWAFUNE HIDEKI  
MIZUMOTO SHOZO

(57)Abstract:

$$\begin{array}{c} \text{X}^1 \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \diagup \\ \text{X}^2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{X}^5 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{X}^4 \end{array}$$
$$N \begin{cases} x^6 \\ x^7 \\ x^8 \end{cases} \quad \text{II} \quad x^{12}-C \begin{cases} x^9 \\ x^{10} \\ x^{11} \end{cases} \quad \text{II}$$


[Date of request for examination]	19.02.1992
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	25.04.1995
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	2678701
[Date of registration]	01.08.1997
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	07-11051
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	23.05.1995
[Date of extinction of right]	

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-230687

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 5 D 3/38

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

1 0 1

審査請求 有 請求項の数 5 (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平4-31932

(22)出願日 平成4年(1992)2月19日

(71)出願人 000197975

石原薬品株式会社

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号

(72)発明者 芳賀 正記

兵庫県神戸市西区北山台2丁目23-11

(72)発明者 内田 衛

兵庫県尼崎市東塚口町1丁目12-2-107

(72)発明者 岡田 隆

兵庫県神戸市垂水区多聞台4-12-1551

(72)発明者 内田 宏子

兵庫県明石市太寺3丁目5の50

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気銅めっき液

(57)【要約】

【構成】本発明は、銅化合物、特定のキレート化剤及び二価の硫黄を含有する有機化合物を必須成分として含有し、必要に応じて、特定の窒素含有化合物、ハロゲン化合物、硫酸塩、界面活性剤、ポリアクリルアミド等を添加剤として含有する電気銅めっき液を提供するものである。

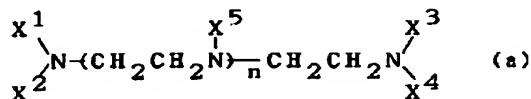
【効果】本発明電気銅めっき液によれば、広いpH範囲で光沢性、密着性、電流効率等が良好なめっき皮膜を形成することができ、また、添加剤を適宜配合することによって、延性向上、均一電着性向上、ピット防止、陽極スライム防止等の効果が奏される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) 銅化合物0.01~1モル/l

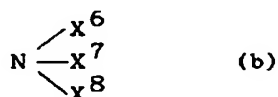
(I I) (i) 一般式 (a)

【化1】



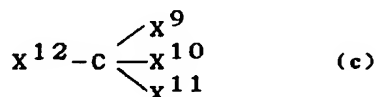
(式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 及び $\text{X}^3$ は各々同一又は異なって、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{MM}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{M}$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ を示し、 $\text{X}^4$ は $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{MM}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{M}$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ を示し、 $\text{X}^5$ は $\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{MM}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{M}$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ を示す。上記において、 $\text{M}$ は、同一又は異なって、各々 $\text{H}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 又は $\text{NH}_4$ を示し、 $n$ は0~2の整数を示す)で表わされる化合物、(ii)一般式 (b)

【化2】



(式中、 $\text{X}^6$ 及び $\text{X}^7$ は、同一又は異なって、各々 $\text{H}$ 、 $\text{C}_{1-5}$ アルキル、アラルキル、アラルケニル、アリール、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{MM}$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を示し、 $\text{X}^8$ は、 $\text{H}$ 、 $\text{C}_{1-5}$ アルキル、アラルキル、アリール、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{MM}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-\text{NH}_2$ 又は $-(\text{CH}_2)_q-\text{NH}-\text{R}$ を示す。上記において、 $\text{M}$ は前記に同じ、 $p$ は0~10の整数、 $q$ は1~3の整数、 $r$ は1~10の整数を示す)で表わされる化合物、及び(iii)一般式 (c)

【化3】

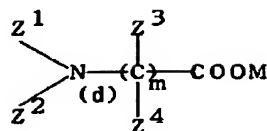


(式中、 $\text{X}^9$ は $\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 又は $-\text{PO}_3\text{MM}$ を示し、 $\text{X}^{10}$ は $\text{C}_{1-5}$ アルキル、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 又は $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ を示し、 $\text{X}^{11}$ は $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{MM}$ 又は $-\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{M}$ を示し、 $\text{X}^{12}$ は $\text{H}$ 又は $\text{OH}$ を示す。上記において、 $\text{M}$ は前記に同じ)で表わされる化合物の少なくとも1種からなるキレート化剤0.01~2モル/l、並びに

(I I I) 二価の硫黄を含有する有機化合物0.1~500mg/lを含有する水溶液からなる電気銅めっき液。

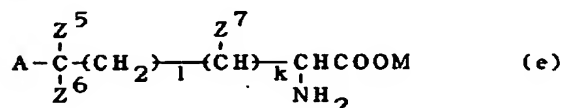
【請求項2】 (i) 一般式 (d)

【化4】



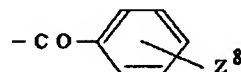
(式中、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$ 及び $\text{Z}^4$ は同一又は異なって、各々 $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CONH}_2$ 又は $-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ を示す。上記において $\text{M}$ は、同一又は異なって、各々 $\text{H}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 又は $\text{NH}_4$ を示し、 $m$ は1~15の整数を示す。)で表わされる化合物、(ii)一般式 (e)

【化5】



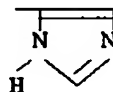
(式中、 $\text{A}$ は $\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $\text{NH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{COOM}$ 、アミノ基、 $-\text{NHC}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ 、 $-\text{ONH}_2$ 、 $-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{RS}-$ 、 $\text{NH}_2\text{CONH}-$ 、

【化6】



又は

【化7】



を示し、 $\text{Z}^5$ 、 $\text{Z}^6$ 及び $\text{Z}^7$ は同一又は異なって各々 $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 又は $\text{C}_2\text{H}_5$ を示し、 $\text{Z}^8$ は $\text{NH}_2$ 又は $\text{OH}$ を示す。上記において、 $\text{M}$ は前記に同じ、 $\text{R}$ は $\text{C}_{1-5}$ アルキルを示し、 $1$ は0~4の整数、 $k$ は0又は1を示す。)で表わされる化合物、(iii)一般式 (d) の化合物及び/又は一般式 (e) の化合物が縮合したジペプチド又はトリペプチド化合物、及び(iv)環状窒素化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物0.006~1モル/lを更に含有する請求項1に記載の電気銅めっき液。

【請求項3】 アルカリ金属のハロゲン化物又は硫酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物又は硫酸塩、及びアンモニウムのハロゲン化物又は硫酸塩の少なくとも1種0.01~3モル/lを更に含有する請求項1又は2に記載の電気銅めっき液。

【請求項4】 界面活性剤0.01~50g/lを更に含有する請求項1~3のいずれか1項に記載の電気銅めっき液。

【請求項5】 ポリアクリルアミド0.005~10g/lを更に含有する請求項1~4のいずれか1項に記載の電気銅めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気銅めっき液に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】鉄や亜鉛等の卑金属材料への銅めっき処理においては、硫酸銅めっき液等の酸性めっき浴を用いると、直接密着性のよいめっき皮膜を形成することができず、シアン化銅めっき液を用いて下地めっきを施した後、硫酸銅めっきを行なうことが一般的である。しかしながら、シアン化銅めっき液は、激しい毒性を持つために、作業環境、廃水処理などの点で問題が多く、これに代わるものが望まれている。

【0003】また、被めっき物が、鉛ガラス、亜鉛、タングステン焼結体、セラミックス等の強酸や強塩基に侵され易い材料を構成成分として有するもの、例えばチップコンデンサー、チップ抵抗、セラミック基板、サーディップIC等である場合にも、これらの材料を侵すことのない銅めっき液が要望されている。

【0004】一方、近年、プリント配線基板の高密度化、多層化等にもとない、板厚が厚く、スルーホール穴径の小さい基板、即ち高アスペクト比（板厚／穴径）のプリント基板が増加しつつあり、スルーホールめっき用の電気銅めっき液として、均一電着性に優れ、しかも析出皮膜の物性が良好なめっき液が要望されている。

【0005】従来、スルーホールめっき用の電気銅めっき液としては、ピロリン酸銅及びピロリン酸カリを主成分とするピロリン酸銅めっき液が主として用いられている。しかしながら、ピロリン酸銅めっき液では、多量に含まれるピロリン酸の加水分解によりオルソリン酸が形成され、これが電流効率やめっき皮膜の物性に悪影響を及ぼすために、定期的な液の廃棄が避けられず、コスト高になることに加えて、廃水処理が煩雑になるという欠点がある。しかも、析出皮膜は、伸び等の物性が不充分であり、また均一電着性についても改善の余地がある。

【0006】また、硫酸銅、硫酸等を主成分とする酸性銅めっき液もプリント基板のスルーホールめっき用として用いられているが、析出皮膜の引張り強度が低く、更に微量添加剤の管理などにも問題がある。また、この型のめっき液では、均一電着性を向上させるために、高硫酸濃度（濃硫酸300g/l）、低硫酸銅濃度（Cuとして10g/l以下）としためっき液が用いられているが、作業性が悪く、基板、レジスト皮膜などの耐酸性にも問題があり、用途が限定されている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した如き従来技術の問題点を解消し得る電気銅めっき液を得るべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、特定のキレート化剤と二価の硫黄含有有機化合物とを含む電気銅めっき液によれば、広いpH範囲において析出皮膜の光沢性、密着性、電流効率等が良好となり、また、更にこのめっき液に特定の窒素含有化合物を添加することによって、

析出皮膜の延性も良好となることを見出した。また、これらの電気銅めっき液に、更に各種の特定の添加剤を配合することによって、上記効果に加えて、均一電着性の向上、ピット防止、陽極スライム防止等の効果が奏されることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

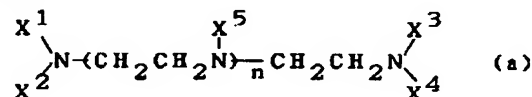
【0008】即ち、本発明は、

(I) 銅化合物0.01～1モル/l

(II) (i) 一般式 (a)

【0009】

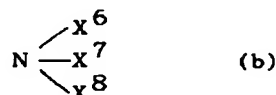
【化8】



【0010】（式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は各々同一又は異なって、 $-CH_2CO_2M$ 、 $-CH_2PO_3MM$ 、 $-CH(CH_3)CO_2M$ 又は $-CH_2CH_2CO_2M$ を示し、 $X^4$ は $-CH_2CO_2M$ 、 $-CH_2PO_3MM$ 、 $-CH_2CH_2OH$ 、 $-CH(CH_3)CO_2M$ 又は $-CH_2CH_2CO_2M$ を示し、 $X^5$ はH、 $-CH_2CO_2M$ 、 $-CH_2PO_3MM$ 、 $-CH(CH_3)CO_2M$ 又は $-CH_2CH_2CO_2M$ を示す。上記において、Mは、同一又は異なって、各々H、K、Na又は $NH_4$ を示し、nは0～2の整数を示す）で表わされる化合物、(ii)一般式 (b)

【0011】

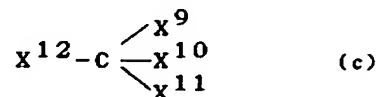
【化9】



【0012】（式中、 $X^6$ 及び $X^7$ は、同一又は異なって、各々H、 $C_{1-5}$ アルキル、アラルキル、アラルケニル、アリール、 $-CH_2CO_2M$ 、 $-CH(CH_3)CO_2M$ 、 $-CH_2CH_2CO_2M$ 、 $-CH_2PO_3MM$ 又は $-CH_2CH_2OH$ を示し、 $X^8$ は、H、 $C_{1-5}$ アルキル、アラルキル、アリール、 $-CH_2CO_2M$ 、 $-CH(CH_3)CO_2M$ 、 $-CH_2CH_2CO_2M$ 、 $-CH_2PO_3MM$ 、 $-CH_2CH_2OH$ 、 $-(CH_2)_p-NH_2$ 又は $-(CH_2)_q-NH$   $r-H$ を示す。上記において、Mは前記に同じ、Pは0～10の整数、qは1～3の整数、rは1～10の整数を示す）で表わされる化合物、及び(ii)一般式 (c)

【0013】

【化10】



【0014】（式中、 $X^9$ はH、 $-CH_2CO_2M$ 又は $-PO_3MM$ を示し、 $X^{10}$ は $C_{1-5}$ アルキル、 $-CO_2M$ 又は $-CH_2CO_2M$ を示し、 $X^{11}$ は $-CO_2M$ 、 $-CH_2C$

$O_2M$ 、 $-PO_3MM$ 又は $-CH(OH)CO_2M$ を示し、 $X^{12}$ はH又はOHを示す。上記において、Mは前記に同じで表わされる化合物の少なくとも1種からなるキレート化剤0.01~2モル/l、並びに

【I I I】二価の硫黄を含有する有機化合物0.1~500mg/lを含有する水溶液からなる電気銅めっき液を提供するものである。

【0015】本発明めっき液では、銅化合物としては、本発明で用いる特定のキレート化剤によって銅錯体となり、水溶液中で安定して存在するものであれば、特に限定はなく、例えば、硫酸銅、塩化銅、酸化銅、炭酸銅、酢酸銅、ピロリン酸銅、しゅう酸銅等から選ばれた1種又は2種以上の銅化合物を用いることができる。銅化合物の水溶液中での濃度は、0.01~1モル/l程度、好ましくは0.05~0.5モル/l程度とする。0.01モル/lを下回る濃度では、めっき皮膜の析出速度が遅くなるので実用的ではなく、一方、1モル/lを上回る濃度では、析出速度がより向上することはない、しかもめっき皮膜の安定性が阻害されることがあるので好ましくない。

【0016】本発明電気銅めっき液において、銅錯体を形成するために用いるキレート化剤としては、前記一般式(a)~(c)で表わされる化合物の少なくとも一種を用いる。

【0017】一般式(b)及び(c)において示されるアルキル基としては、好ましくは、炭素数1~5のもの、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソアミル、ネオペンチル等を示すことができる。一般式(b)において示されるアラルキル基又はアラルケニル基としては、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、シンナミル、フルフリル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、ピリジルメチル、ピリジルエチル、キノリルメチル等を示すことができる。一般式

(b)において示されるアリール基としては、フェニル、トリル、メシチル、1-ナフチル、2-ナフチル、ピリジル、キノリル、キノキサリル、アントラキノリル、チアゾリル、フリル等を示すことができる。

【0018】一般式(a)~(c)で表される化合物の具体例としては、次の化合物を例示できる。

【0019】(i)一般式(a)の化合物；エチレンジ

アミン四酢酸(EDTA)、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩(EDTA, 2Na)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレントトラミン六酢酸(TTHA)、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸等。

【0020】(ii)一般式(b)の化合物；ニトリロ三酢酸(NTA)、イミノジ酢酸(IDA)、イミノジプロピオン酸(IDP)、アミノトリメチレンホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸五ナトリウム塩、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ベンジルアミン、2-ナフチルアミン、イソブチルアミン、イソアミルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、ジンナミルアミン、p-メトキシシンナミルアミン、アンモニア等。

【0021】(iii)一般式(c)の化合物；1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸三ナトリウム塩、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、マロン酸等。

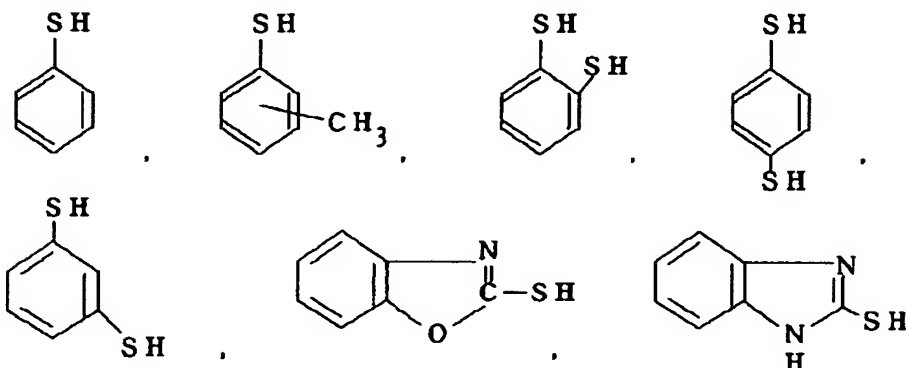
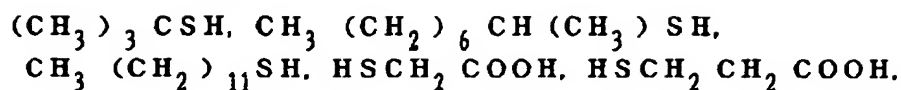
【0022】本発明のめっき液では、上記した様なキレート化剤を添加することによって、銅化合物は銅錯体としてめっき液中に安定に存在することができ、良好なめっき皮膜を形成し得るものとなる。

【0023】キレート化剤の添加量は、0.01~2モル/l程度、好ましくは0.05~1モル/l程度とする。0.01モル/lを下回る濃度では、めっき液の安定性が不充分であり、一方2モル/lを上回る濃度としても液の安定性がより向上することはないので不経済である。

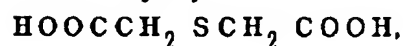
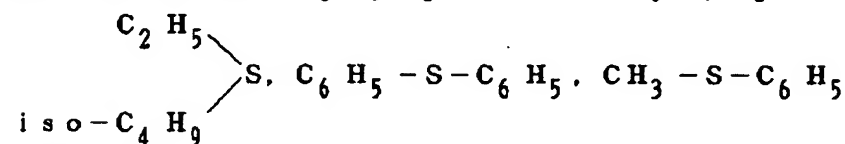
【0024】本発明めっき浴では、更に広いpH範囲で良好な光沢性、密着性、電流効率等を維持するために二価の硫黄を含有する有機化合物を添加する。二価の硫黄を含有する有機化合物の具体例としては、下記のものを例示できる。

【0025】

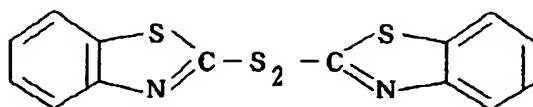
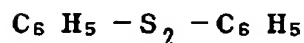
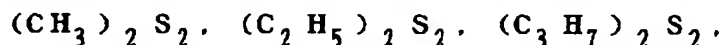
【化11】



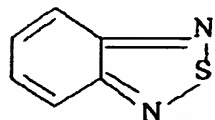
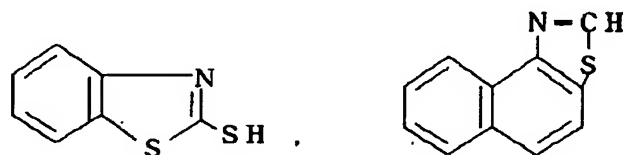
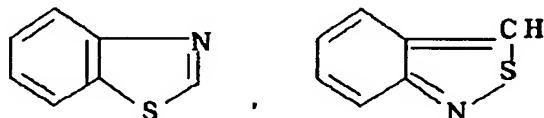
等のメルカプタン類;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ ,  $(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ ,



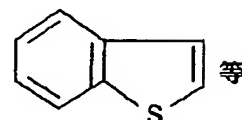
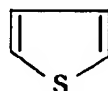
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  等のスルフィド類;



等のジスルフィド類;



等のチアゾール類



【0026】これらの硫黄含有有機化合物は単独又は適宜組み合わせ使用できる。硫黄含有有機化合物の添加量は、0.1~500mg/l程度とし、好ましくは0.5~100mg/l程度とする。0.1mg/lを下回る添加量では、広いpH範囲で良好な光沢性、密着性、電流効率等を維持することができず、一方、500mg/lを上回る添加量では電流効率が悪くなるので好ましくない。

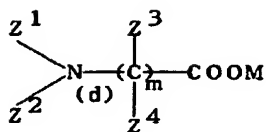
【0027】本発明の電気銅めっき液は、上記した銅化

合物、キレート化剤及び二価の硫黄を含有する有機化合物を必須成分とするものであるが、更に必要に応じて、析出皮膜の延性(伸び)向上のために、(i)一般式

(d)

【0028】

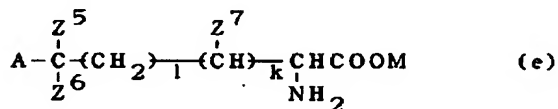
【化12】



【0029】(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 及び $Z^4$ は同一又は異なつて、各々H、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CONH}_2$ 又は $-\text{C}(\text{N H}_2)=\text{NH}$ を示す。上記においてMは、同一又は異なつて、各々H、K、Na又は $\text{NH}_4$ を示し、mは1~15の整数を示す。)で表わされる化合物、(ii)一般式(e)

【0030】

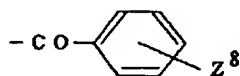
【化13】



【0031】(式中、AはH、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{CO}-$ 、 $-\text{COOM}$ 、アミノ基、 $-\text{NHC}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ 、 $-\text{ONH}_2$ 、 $-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{RS}-$ 、 $\text{NH}_2\text{CONH}-$ 、

【0032】

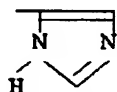
【化14】



【0033】又は

【0034】

【化15】



【0035】を示し、 $Z^5$ 、 $Z^6$ 及び $Z^7$ は同一又は異なつて各々H、 $\text{CH}_3$ 又は $\text{C}_2\text{H}_5$ を示し、 $Z^8$ は $\text{NH}_2$ 又はOHを示す。上記において、Mは前記に同じ、Rは $\text{C}_{1-5}$ アルキルを示し、1は0~4の整数、kは0又は1を示す。)で表わされる化合物、(iii)一般式(d)の化合物及び/又は一般式(e)の化合物が縮合したジペプチド又はトリペプチド化合物、及び(iv)環状窒素化合物から選ばれた少なくとも一種の窒素含有化合物を添加することができる。

【0036】一般式(e)において示されるアルキル基としては、好ましくは、炭素数1~5のもの、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソアミル、ネオペンチル等を示すことができる。

【0037】上記した窒素含有化合物の具体例としては、以下のものを例示できる。

【0038】(i)一般式(d)の化合物；グリシン、アラニン、N-メチルグリシン、グリコシアミン、ジメ

チルグリシン、ヒダントイン酸、アミノ吉草酸、β-アラニン等。

【0039】(ii)一般式(e)の化合物；バリン、ノルバリン、ロイシン、ノルロイシン、イソロイシン、セリン、システイン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン酸、オルニチン、リジン、アルギニン、グルタミン、ジアミノプロピオン酸、シトルリン、ヒドロキシー-L-リジン、ジアミノ酪酸、アミノアジピン酸、カナリン、キヌレニン、ジアミノピメリン酸、ホモシステイン、ヒスチジン、メチオニン等。

【0040】(iii)一般式(d)の化合物及び/又は一般式(e)の化合物が縮合したジペプチド又はトリペプチド化合物；アスパルチル-ヒスチジン、アラニル-アラニン、アラニル-β-アラニン、β-アラニル-β-アラニン、グリシル-リジン、アラニル-オルニチン、リジル-リジン、オルニチル-オルニチン、グリシル-オルニチン、β-アラニル-リジル-リジン、オルニチル-リジル-リジン、グリシル-オルニチル-オルニチン等。

【0041】(iv)環状窒素化合物；イミダゾリン、2, 4, 5-トリフェニル-2-イミダゾリン、2, 2'-ビス(2-イミダゾリン)、ピリジン、モルホリン、ピピリジル、ピラゾール、トリアジン等。

【0042】上記した窒素含有化合物の添加量は、0.006~1モル/1程度、好ましくは0.03~0.5モル/1程度とする。0.006モル/1を下回る添加量では、延性向上に十分に寄与せず、一方、1モル/1を上回る量を添加しても延性がより向上することなく不経済である。

【0043】本発明めっき液では、更に、アルカリ金属のハロゲン化物又は硫酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物又は硫酸塩、及びアンモニウムのハロゲン化物又は硫酸塩の少なくとも1種を添加することによって、均一電着性を向上させることができる。これらの添加剤において、アルカリ金属としては、カリウム、ナトリウム等を例示でき、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム等を例示でき、ハロゲンとしては、塩素、ヨウ素、シュウ素等を例示できる。好ましい化合物の具体例としては、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化アンモニウム、ヨウ化カリウム、シュウ化カリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等を例示できる。これらの化合物の添加量は、0.01~3モル/1程度、好ましくは0.05~2モル/1と程度とする。0.01モル/1を下回る添加量では、均一電着性向上の効果は充分には発揮されず、一方3モル/1を上回る添加量としても均一電着性がより向上することなく、しかもめっき液中に完全に溶解しない場合があるので好ましくない。

【0044】本発明のめっき液では、更にピット防止のために界面活性剤を添加することができる。界面活性剤

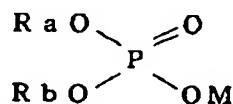
としては、非イオン性、カチオン性、アニオン性及び両性界面活性剤の少なくとも1種を使用すればよい。

【0045】本発明において、使用し得る非イオン性界面活性剤としてはC<sub>1-20</sub>アルカノール、フェノール、ナフトール、ビスフェノール類、C<sub>1-25</sub>アルキルフェノール、アリールアルキルフェノール、C<sub>1-25</sub>アルキルナフトール、C<sub>1-25</sub>アルコキシル化リン酸(塩)、ソルビタンエステル、スチレン化フェノール、ポリアルキレングリコール、C<sub>1-22</sub>脂肪族アミン、C<sub>1-22</sub>脂肪族アミド等に、エチレンオキシド(EO)及び/又はプロピレンオキシド(PO)を2-300モル付加縮合させたものや、C<sub>1-25</sub>アルコキシル化リン酸(塩)等が挙げられる。

【0046】エチレンオキシド(EO)及び/又はプロピレンオキシド(PO)を付加縮合させるC<sub>1-20</sub>アルカノールとしては、オクタノール、デカノール、ラウリルアルコール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、ステアリルアルコール、エイコサノール、セチルアルコール、オレイルアルコール、ドコサノール等が挙げられる。ビスフェノール類としてはビスフェノールA、ビスフェノールB等が挙げられる。C<sub>1-25</sub>アルキルフェノールとしては、モノ、ジもしくはトリアルキル置換フェノール、例えば、p-ブチルフェノール、p-イソオクチルフェノール、p-ノニルフェノール、p-ヘキシルフェノール、2,4-ジブチルフェノール、2,4,6-トリブチルフェノール、p-ドデシルフェノール、p-ラウリルフェノール、p-ステアリルフェノール等が挙げられる。アリールアルキルフェノールとしては、2-フェニルイソプロピルフェノール等が挙げられる。C<sub>1-25</sub>アルキルナフトールのアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル等が挙げられ、ナフタレン核の任意の位置にあってよい。C<sub>1-25</sub>アルコキシル化リン酸は、式

【0047】

【化16】



【0048】[Ra及びRbは同一又は異なってC<sub>1-25</sub>アルキル；但し、一方がHであってよい。MはH又はアルカリ金属を示す]等にて表わされるものである。ソルビタンエステルとしては、モノ、ジまたはトリエステル化した1,4-, 1,5-または3,6-ソルビタン、例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジパルミテート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンジオレエート、ソルビタン混合脂肪酸エステル等が挙げられる。C<sub>1-22</sub>脂肪族アミンとしては、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、

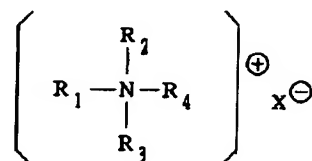
デシルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等の飽和及び不飽和脂肪族アミンが挙げられる。C<sub>1-22</sub>脂肪族アミドとしては、プロピオン酸、酪酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等のアミドが挙げられる。

【0049】更に、非イオン性界面活性剤として、式：  
RN(R')<sub>2</sub>→O [RはC<sub>5-25</sub>アルキル又はRCONHR'' (R''はC<sub>1-6</sub>のアルキレンを示す)、R'は同一又は異なってC<sub>1-6</sub>のアルキルを示す]等にて示されるアミノオキシドも用いることができる。

【0050】カチオン性界面活性剤としては、式

【0051】

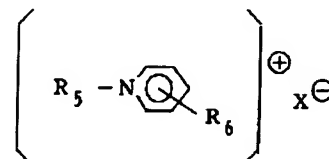
【化17】



【0052】[式中、Xはハロゲン、ヒドロキシ、C<sub>1-5</sub>アルカンスルホン酸又は硫酸を示し、R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は同一又は異なってC<sub>1-20</sub>アルキルを示し、R<sub>4</sub>はC<sub>1-10</sub>のアルキル又はベンジルを示す]にて表わされる第4級アンモニウム塩、式、

【0053】

【化18】



【0054】[式中、Xはハロゲン、ヒドロキシ、C<sub>1-5</sub>アルカンスルホン酸又は硫酸を示し、R<sub>5</sub>はC<sub>1-20</sub>アルキルを示し、R<sub>6</sub>はH又はC<sub>1-10</sub>アルキルを示す]にて表わされるピリジニウム塩等が挙げられる。

【0055】塩の形態のカチオン性界面活性剤の例としては、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、ラウリルジメチルエチルアンモニウム塩、オクタデシルジメチルエチルアンモニウム塩、ジメチルベンジルラウリルアンモニウム塩、セチルジメチルベンジルアンモニウム塩、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩、トリエチルベンジルアンモニウム塩、ヘキサデシルピリジニウム塩、ラウリルピリジニウム塩、ドデシルピコリニウム塩、ステアリルアミンアセテート、ラウリルアミンアセテート、オクタデシルアミンアセテート等が挙げられる。

【0056】両性界面活性剤としては、ベタイン、スル

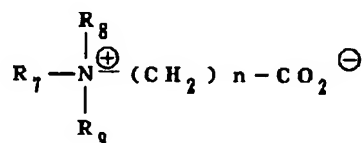


ホバタイン、アミノカルボン酸等が挙げられ、またエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドとアルキルアミン又はジアミンとの縮合生成物の硫酸化又はスルホン酸化付加物も使用できる。

【0057】ベタインは式：

【0058】

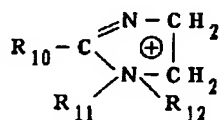
【化19】



【0059】〔式中、 $R_7$ は $C_{1-20}$ アルキルを示し、 $R_8$ 及び $R_9$ は同一又は異なって $C_{1-5}$ アルキルを示し、 $n$ は1～3の整数を示す〕、式：

【0060】

【化20】



【0061】〔式中、 $R_{10}$ は $C_{1-20}$ アルキルを示し、 $R_{11}$ は $(CH_2)_m OH$ 又は $(CH_2)_m OCH_2 COO^-$ を示し、 $R_{12}$ は $(CH_2)_n CO_2^-$ 、 $(CH_2)_n SO_3^-$ 、 $CH(OH)CH_2 SO_3^-$ を示し、 $m$ 及び $n$ は1～4の整数を示す〕等にて表わされるものである。

【0062】代表的なベタインは、ラウリルジメチルアンモニウムベタイン、ステアリルジメチルアンモニウムベタイン、2-ウンデシル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、2-オクチル-1-カルボキシメチル-1-カルボキシオキシエチルイミダゾリニウムベタイン等が挙げられ、硫酸化及びスルホン酸化付加物としてはエトキシ化アルキルアミンの硫酸付加物、スルホン酸化ラウリン酸誘導体ナトリウム塩等が挙げられる。

【0063】スルホベタインとしては、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアンモニウム-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、 $N$ -ココイルメチルタウリンナトリウム、 $N$ -パルミトイルメチルタウリンナトリウム等が挙げられる。

【0064】アミノカルボン酸としては、ジオクチルアミノエチルグリシン、 $N$ -ラウリルアミノプロピオン酸、オクチルジ（アミノエチル）グリシンナトリウム塩等が挙げられる。

【0065】アニオン性界面活性剤の例としてはアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等が挙げられる。アルキル硫酸塩としては、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウム等が挙げられる。ポリオキシエチレ

ンアルキルエーテル硫酸塩としては、ポリオキシエチレン（EO12）ノニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（EO15）ドデシルエーテル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0066】ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩としては、ポリオキシエチレン（EO15）ノニルフェニルエーテル硫酸塩等が挙げられる。

【0067】アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0068】界面活性剤の配合量は、0.01～50g/l程度、好ましくは0.1～10g/l程度とする。配合量が少なすぎる場合には、ピット防止効果は不十分であり、配合量を多くし過ぎてもピット防止効果がより向上することはない、かえってメッキ液の発泡性が高くなるので好ましくない。

【0069】本発明のめっき液では、更に、陽極スライム防止のためにポリアクリルアミドを添加することができる。ポリアクリルアミドとしては、重量平均分子量（ $M_w$ ）＝100～10000000程度の広い範囲の分子量のものをを用いることができ、異なる分子量のものを組み合わせて用いてもよい。ポリアクリルアミドの添加量は0.005～10g/l程度、好ましくは0.02～5g/l程度とする。添加量が少なすぎる場合には、スライム防止効果は不十分であり、添加量を多くし過ぎてもスライム防止効果がより向上することはない不経済である。

【0070】本発明のめっき液では、延性向上のための窒素含有化合物、均一電着性向上のためのハロゲン化合物又は硫酸塩、ピット防止のための界面活性剤及びスライム防止のためのポリアクリルアミドは、必要に応じて、単独、又は任意の組み合わせで、銅化合物、キレート剤及び二価の硫黄を含有する有機化合物を必須成分とする基本めっき液に添加することができる。

【0071】本発明めっき液は、めっき時のpH値は特に限定されず、いかなるpH領域においても良好なめっき皮膜を形成することが可能であり、使用する素材の種類や要求される析出皮膜の物性に依りてpH値を適宜設定すればよい。例えば、pH5程度以上で用いることによって、鉄素材上へ直接密着性よくめっき皮膜を形成することができる。また、pH6～8程度に調整することによって強酸や強塩基に侵され易い材料をも侵すことなくめっき皮膜を形成することができる。

【0072】更にスルーホールめっき用として用いる場合には、pH4～10程度の範囲内で用いることによって、均一電着性、引張り強さ、伸び率等の全てに優れためっき皮膜を得ることができる。

【0073】めっき液のpH調整には、塩酸、硫酸等の酸類や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等のアルカリ性化合物を適宜用いることができる。

【0074】本発明めっき液は、浴温10～90℃程度で使用する事ができるが、作業性や析出皮膜の物性の点から、20～60℃程度で用いることが好ましい。

【0075】陰極電流密度は、めっき液の液温や流動状態により広い範囲で選択することができるが、通常0.1～10A/dm<sup>2</sup>程度、好ましくは0.5～5A/dm<sup>2</sup>程度とすればよい。

【0076】

【発明の効果】本発明めっき液は、以下に示すような優れた特徴を有するものである。

【0077】1. 広いpH範囲において析出皮膜の光沢性、密着性、電流効率等が良好であり、例えばpH5程度以上で用いることによって、鉄素地上に直接密着性よく銅めっき皮膜を形成することができる。また、被めっき物が鉛ガラス、亜鉛、タングステン焼結体、セラミックス等の強酸や強塩基に侵され易い材料を構成成分として有するもの、例えばチップコンデンサー、チップ抵抗、セラミック基板、サードリップIC等である場合にも、めっき液のpHを適宜調節することによって、これらの材料を侵すことなく銅めっきを施すことが可能とな

る。

【0078】2. 特定の窒素含有化合物を添加することによって、析出皮膜の引張り強度、伸び率等を改善でき、また、特定のハロゲン化物又は硫酸塩を配合することによって、均一電着性が良好となるので、プリント基板のスルーホールめっき用めっき液として好適である。

【0079】3. 配合する化合物の選定によっては、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>フリー浴が可能である。

【0080】4. めっき液の維持管理が容易であり、また、析出皮膜に悪影響を及ぼすような不純物の生成が少ないので、長期間安定に使用できる。

【0081】5. 毒性の少ないめっき液である。

【0082】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0083】

【実施例1】下記表1に示す組成の銅めっき液を調整した。

【0084】

【表1】

表1

	本 発 明 め っ き 浴									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
硫 酸 銅 モル/ℓ	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
エチレンジアミン モル/ℓ	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
チオグリコール酸 mg/ℓ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
グ リ シ ン モル/ℓ		0.1				0.1	0.1	0.1		
硫酸アンモニウム モル/ℓ			1.5			1.5			1.5	1.5
ノニルフェノール (EO30モル付加物) g/ℓ				0.5			0.5		0.5	
ポリアクリルアミド (分子量1000000) g/ℓ					0.5			0.5		0.5
pH	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
浴 湯 ℃	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50

表1 (つづき)

	本 発 明 め っ き 浴						比 較 浴				
	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	5
硫 酸 銅 モル/ℓ	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
エチレンジアミン モル/ℓ	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
チオグリコール酸 mg/ℓ	1	1	1	1	1	1					
グ リ シ ン モル/ℓ		0.1	0.1	0.1		0.1		0.1			
硫酸アンモニウム モル/ℓ		1.5	1.5		1.5	1.5			1.5		
ノニルフェノール (EO30モル付加物) g/ℓ	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5				0.5	
ポリアクリルアミド (分子量1000000) g/ℓ	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5					0.5
pH	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
浴 湯 ℃	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50

【0085】上記各めっき液について、光沢性、密着性及び電流効率を調べた結果を下記表2に示す。試験方法は次の通りである。

【0086】光沢性

ハルセル試験（液量250ml，2A，720クーロン，陰極Fe板，陽極含リンCu，空気攪拌）を行なった後、次の基準で評価した。

【0087】

- ◎ 光沢面積 95%以上  
○ " 80%  
△ " 50%  
× " 50%以下

密着性

めっき試験（液量1リットル，3A/dm<sup>2</sup>，10μm，陰極50×50×0.3mmのFe板，陽極含リンCu，空気攪拌）を行ない、得られた試料についてペンチで90°折り曲げを4回行なった後、次の基準で評価

した。

【0088】◎ クラック，ハガレなし

- クラック小  
△ クラック大  
× ハガレあり

電流効率

めっき試験（液量1リットル，3A/dm<sup>2</sup>，720クーロン，陰極50×50×0.3mmCu板，陽極含リンCu，空気攪拌）を行ないめっき前後の重量差から算出した。

【0089】

- ◎ 電流効率 95%以上  
○ " 90%  
△ " 80%  
× " 80%以下

【0090】

【表2】

表2

	本 発 明 浴															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
光 沢 性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密 着 性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
電流効率	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表2 (つづき)

	比 較 浴				
	1	2	3	4	5
光 沢 性	△	△	△	△	△
密 着 性	×	◎	◎	×	×
電流効率	△	◎	○	△	△

【0091】以上の結果から判るように、チオジグリコール酸を添加しためっき浴は、いずれも光沢性、密着性、電流効率が良好であった。

【0092】

【実施例2】下記表3に示す組成のめっき液を調製し、伸び率、引張り強さ及び均一電着性を測定した。測定方法は次の通りである。

【0093】伸び率、引張り強さ

陰極電流密度  $2\text{ A/dm}^2$  の条件で  $60 \times 100\text{ mm}$  のチタン板上に  $30\text{ }\mu\text{m}$  厚のめっきを施し、その後めっき皮膜を剥離した。得られためっき皮膜から、測定部の幅が4、2mmのダンベル状の試料を打ち抜き、引張り試

験を行なって、ストレス・ストレイン曲線を求めることにより、引張り強さ及び伸び率を求めた。

【0094】均一密着性

陰極電流密度  $2\text{ A/dm}^2$  の条件で、 $60 \times 100\text{ mm}$  の板厚2mm、アスペクト比5のプリント基板上に、 $30\text{ }\mu\text{m}$  厚のめっき皮膜を形成した。その後プリント基板のラウンド部とスルホール部のめっき膜厚を測定し、両者の比から均一電着性を求めた。

【0095】測定結果を表3に併せて示す。

【0096】

【表3】

表3

		め っ き 液 No.					
		a	b	c	d	e	f
硫 酸 銅	mol/l	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
エチレンジアミン	mol/l	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
チオジグリコール酸	mg/l	1	1	1	1	1	1
グ リ シ ン	mol/l				0.1	0.1	0.1
硫酸アンモニウム	mol/l						
p H		4	7	10	4	7	10
浴 温	℃	50	50	50	50	50	50
伸 び 率	%	4.5	4.9	4.6	7.8	8.3	8.1
引 張 り 強 さ	kg/mm <sup>2</sup>	45	41	43	44	40	41
均 一 導 電 性	%	48	46	50	51	53	49

表3 (つづき)

		め っ き 液 No.					
		g	h	i	j	k	l
硫 酸 銅	mol/l	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
エチレンジアミン	mol/l	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
チオジグリコール酸	mg/l	1	1	1	1	1	1
グ リ シ ン	mol/l				0.1	0.1	0.1
硫酸アンモニウム	mol/l	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
p H		4	7	10	4	7	10
浴 温	℃	50	50	50	50	50	50
伸 び 率	%	4.7	5.1	4.9	8.2	8.7	8.4
引 張 り 強 さ	kg/mm <sup>2</sup>	46	38	42	43	39	41
均 一 導 電 性	%	92	90	93	92	93	91

【0097】以上の結果から判るように、グリシンの添加によりめっき皮膜の伸び率が大幅に向上し、硫酸銅めっきと比較した場合には、伸び率が同程度で、引張り強さが大きくなった。また、硫酸アンモニウムの添加により、均一電着性が大幅に向上し、硫酸銅めっきと比較して、10～20%程度均一電着性が大きくなった。また、本発明めっき液は、幅広いpHで使用可能であった。

【0098】

【実施例3】下記組成のめっき液を調製した。

【0099】

硫酸銅	0.25モル/l
エチレンジアミン	0.6モル/l
チオジグリコール酸	1mg/l
界面活性剤*	0.5g/l
pH	8
浴温	50℃

\*界面活性剤としては、ラウリルアルコール（EO10モル付加物）、ノニルフェノール（EO30モル付加物）、ポリエチレングリコール（EO100モル付加物）、ラウリルジメチルエチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルアンモニウムベタイン及びオレイル硫酸ナトリウムのそれぞれを用いた。

【0100】得られためっき液を用いて、めっき試験（液量1リットル、陰極電流密度1, 3, 5, 7, 10 A/dm<sup>2</sup>、めっき厚10μm、陰極50×50×0.3mmのFe板、陽極含リンCu、空気攪拌）を行なったところ、いずれの陰極電流密度でめっきを行なった場合にもピットは生じなかった。一方、上記しためっき液組成において、界面活性剤無添加の場合には、陰極電流密度7 A/dm<sup>2</sup>以上でピットが発生した。

【0101】

【実施例4】下記組成のめっき液を調製した。

【0102】

硫酸銅	0.25モル/l
エチレンジアミン	0.6モル/l
チオジグリコール酸	1mg/l
ポリアクリルアミド*	0.5g/l
pH	8
浴温	50℃

\*ポリアクリルアミドとしては、重量平均分子量1,000, 70,000, 500,000及び1,000,000のものをそれぞれ用いた。

【0103】得られためっき液を用いて、めっき試験(液量1リットル、陽極電流密度0.5, 1, 2, 3, 5A/dm<sup>2</sup>, 10000クーロン、陰極電流密度3A/dm<sup>2</sup>, 陰極50×50×0.3mmのFe板、陽極含リンCu、空気攪拌)を行なったところ、いずれの陽極電流密度においても陽極スライムは発生しなかった。一方、上記しためっき液組成において、ポリアクリルアミド無添加の場合には、陽極電流密度2A/dm<sup>2</sup>以上でスライムが発生した。

【0104】

【実施例5】下記組成のめっき液を調製した。

【0105】

硫酸銅	0.25モル/l
キレート化剤*	0.6モル/l
チオジグリコール酸	1mg/l
pH	5, 8, 10
浴温	50℃

\*キレート化剤としては、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸及びクエン酸のそれぞれを用いた。

【0106】得られためっき液を用いて、上記した方法と同様にして光沢性、密着性及び電流効率の試験をしたところ、いずれの場合にも◎であった。

【0107】

【実施例6】下記組成のめっき液を調製した。

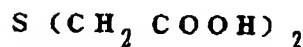
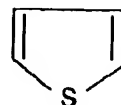
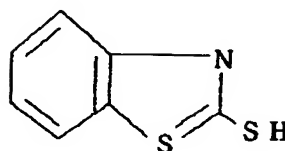
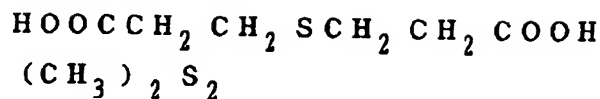
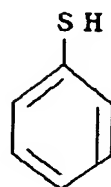
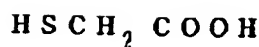
【0108】

硫酸銅	0.25モル/l
エチレンジアミン	0.6モル/l
硫黄含有有機化合物*	1mg/l
pH	5, 8, 10
浴温	50℃

\*硫黄含有有機化合物としては、下記の化合物のそれぞれを用いた。

【0109】

【化21】



【0110】得られためっき液を用いて、上記した方法と同様にして光沢性、密着性及び電流効率の試験をしたところ、いずれの場合にも◎であった。

【0111】

【実施例7】下記組成のめっき液を調製した。

【0112】

硫酸銅	0.25モル/l
エチレンジアミン	0.6モル/l
チオジグリコール酸	1mg/l
添加剤*	0.1モル/l
pH	4, 7, 10
浴温	50℃

\*添加剤としては、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、リジン、グルタミン酸、グリシル-リジン及びイミダゾリンのそれぞれを用いた。

【0113】得られためっき液を用いて、上記した方法と同様にして伸び率及び引張り強さを測定したところ、伸び率7~9%、引張り強さ35~50kg/mm<sup>2</sup>の良好な結果が得られた。

【0114】

【実施例8】下記組成のめっき液を調製した。

【0115】

硫酸銅	0.25モル/l
エチレンジアミン	0.6モル/l
チオジグリコール酸	1mg/l
添加剤*	1.5モル/l
pH	4, 7, 10
浴温	50℃

\*添加剤としては、塩化カリウム、塩化アンモニウム、硫酸カリウム及び硫酸アンモニウムのそれぞれを用いた。

【0116】得られためっき液を用いて、上記した方法と同様にして均一電着性を測定したところ、いずれの場合にも90%以上の良好な結果が得られた。

---

フロントページの続き

(72)発明者 縄舟 秀美  
大阪府高槻市真上町5丁目38-34

(72)発明者 水本 省三  
兵庫県神戸市灘区大土平町2丁目4-9